

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
8 août 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/060259 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A01N 59/26  
// (A01N 59/26, 59:26, 47:04)

(74) Mandataire : SAUVAGE, Renée; Cabinet Sauvage, 65,  
boulevard Soult, F-75012 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03038

(81) État désigné (*national*) : US.

(22) Date de dépôt international : 2 octobre 2001 (02.10.2001)

(84) États désignés (*régional*) : brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, TR).

(25) Langue de dépôt : français

Publiée :

(26) Langue de publication : français

—, avec rapport de recherche internationale

(30) Données relatives à la priorité :  
01/01283 31 janvier 2001 (31.01.2001) FR  
01/08727 2 juillet 2001 (02.07.2001) FR

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(71) Déposant et

(72) Inventeur : SOYEZ, Jean-Louis [FR/FR]; 27, rue de la  
Gare de Reuilly, F-75012 Paris (FR).

(54) Title: FUNGICIDAL COMPOSITION BASED ON POTASSIUM ACID PHOSPHITE

(54) Titre : COMPOSITION FONGICIDE A BASE DE PHOSPHITE ACIDE DE POTASSIUM

(57) Abstract: The invention concerns a fungicidal composition based on potassium acid phosphite having a pH less than 4. With such a pH value, the composition, associated with a fungicidal programme, is several times more efficient than fosethyl-A1 used in similar conditions.

(57) Abrégé : La composition fongicide est à base de phosphite acide de potassium et son pH est inférieur à 4. A une telle valeur de pH, la composition, associée à un programme fongicide, est plusieurs fois plus efficace que le foséthyl-A utilisé dans les mêmes conditions.

BEST AVAILABLE COPY

## COMPOSITION FONGICIDE A BASE DE PHOSPHITE ACIDE DE POTASSIUM

Composition fongicide à base de phosphite acide de potassium pour la lutte contre les maladies cryptogamiques des plantes, et procédé de traitement.

La présente invention a pour objet une composition  
5 fongicide pour la lutte contre les maladies cryptogamiques des plantes et, en particulier contre le mildiou et l'oïdium de la vigne.

Plus précisément, elle concerne une composition à base d'un phosphite métallique à vocation fertilisante.

10 FR-A-2 252 056 divulgue des compositions fongicides à base d'acide phosphoreux ou de sels métalliques de cet acide. Si le mildiou est cité dans ce document, en revanche, il n'y est pas question des cryptogames de la famille des Erysiphacées (oïdium et autres "blancs"). Parmi  
15 les sels mentionnés, on trouve, en particulier, le phosphite acide de potassium ou monopotassique  $\text{KH}_2\text{PO}_3$ .

Aucune composition fongicide correspondante n'a cependant jamais été mise dans le commerce, les phosphites selon FR-A-2 252 056 ayant été immédiatement supplantés par  
20 la découverte des propriétés d'un autre phosphite, toujours commercialisé avec succès depuis plus de vingt ans, le monoéthylphosphite d'aluminium, connu sous le nom de foséthyl-Al.

Or, le demandeur a découvert de façon tout à fait  
25 inattendue que, dans certaines conditions, le phosphite acide de potassium est considérablement plus actif que le foséthyl-Al, tant à titre préventif qu'à titre curatif.

Plus précisément, l'invention porte sur une composition fongicide à base de phosphite acide de potassium qui se caractérise par le fait que son pH est  
30 inférieur à 4.

Il a en effet été constaté que le niveau du pH est essentiel à l'obtention de l'effet constaté.

Le pH voulu peut être conféré à la composition en  
35 réalisant la composition sous la forme d'une solution de phosphite acide de potassium dans de l'acide phosphoreux et en jouant sur l'excès d'acide phosphoreux.

Comme le foséthyl-Al, la composition selon l'invention est à utiliser comme complément d'un traitement de base (par exemple, un traitement au folpel) contre le mildiou en viticulture et les autres cultures où le mildiou peut être un problème. La composition selon l'invention pourra donc être utilisée comme adjuvant formulant (c'est-à-dire coformulée en mélange prêt à l'emploi avec un ou plusieurs fongicides stables ou stabilisés au pH considéré) ou comme adjuvant pour bouillie (c'est-à-dire mélangée par l'utilisateur avec le programme fongicide de son choix).

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des essais comparatifs rapportés ci-après.

Exemple 1 : Essai in vitro

A titre préliminaire, il a été effectué un essai sur une souche se développant bien en laboratoire, *Phytophthora infestans* de la pomme de terre (souche R 22-94).

On a testé comparativement :

- comme composé de référence, le produit du commerce Aliette (qui est du foséthyl-Al à 80%) à raison de 500, 1.000, 2.500 et 10.000 µg d'Aliette/ml d'eau ;
- diverses préparations de phosphite de potassium en solutions à 500, 250, 500, 1.000 et 2.000 µg de préparation/ml d'eau, le pH de chaque préparation étant ajusté à une valeur déterminée en jouant sur l'éventuel excès d'acide phosphoreux :
  - préparation 1 : pH 8 ; cette préparation, qui correspond au phosphite dipotassique, est utilisée dans divers pays européens ;
  - préparation 2 : pH 5 ; cette préparation, qui correspond au phosphite monopotassique, est sensiblement celle qui fait l'objet de FR-A-2 252 056 ;
  - préparation 3 : pH 2 ; cette préparation correspond à une combinaison phosphite acide de

potassium / acide phosphoreux libre selon  
l'invention.

Après stérilisation, on a ajouté, à du milieu Rye  
5 B-Agar maintenu en surfusion à 50°C, respectivement 20 ml  
du composé de référence et 20 ml de chacune des  
préparations indiquées ci-dessus et on a coulé le milieu  
ainsi supplémenté dans des boîtes de Pétri (3 boîtes par  
cas) . A titre de témoin, on a également travaillé sur des  
10 boîtes de Pétri (3 boîtes) contenant le même milieu mais  
sans adjonction ni du composé de référence, ni de  
préparation à base de phosphite potassique.

Après refroidissement, on aensemencé chaque boîte de  
Pétri en son centre avec un implant mycélien standard de  
15 6 mm de diamètre prélevé en périphérie d'une colonie de  
Phytophthora infestans en phase exponentielle de croissance  
et on les a placées en incubation à 19°C, à l'obscurité.

Les diamètres des plages mycéliennes ont été mesurés  
quotidiennement afin d'apprécier la phase de croissance  
20 linéaire. C'est dans cette phase de croissance linéaire  
qu'ont été déterminés les pourcentages d'inhibition de la  
croissance radiale de la souche de Phytophthora infestans  
selon la formule suivante :

25 
$$I = 100 (R_o - R_i) / R_o$$

où  $R_o$  représente la croissance mycélienne radiale dans le  
cas du témoin et  $R_i$  la croissance mycélienne radiale en  
présence du produit testé (Aliette ou préparation à base de  
phosphite potassique).

30 Les pourcentages d'inhibition ont été déterminés  
après 11 jours de culture.

Les doses efficaces 50 ( $DE_{50}$ ) et 95 ( $DE_{95}$ ),  
c'est-à-dire les doses qui inhibent respectivement 50 et  
95% de la croissance mycélienne, ont été calculées d'après  
35 les régressions linéaires des pourcentages d'inhibition  
("I" dans la formule ci-dessus) en fonction des logarithmes  
base 10 des concentrations en produits testés.

Ces  $DE_{50}$  et  $DE_{95}$ , exprimées en  $\mu\text{g/ml}$ , sont résumées ci-dessous :

Produit testé	$DE_{50}$	$DE_{95}$
Aliette	637	1.758
Préparation 1 (pH 8)	297	5.275
Préparation 2 (pH 5)	500	2.066
Préparation 3 (pH 2)	94	224

5 Il ressort des résultats ci-dessus que, comparée à celle de l'Aliette, l'activité in vitro de la préparation 2 (FR-2 256 056) est du même ordre que celle de l'Aliette en  $DE_{50}$  et en  $DE_{95}$  vis-à-vis de la souche de *Phytophthora* infestans.

10 Pour la préparation 3, on observe que cette efficacité en  $DE_{50}$  et en  $DE_{95}$  est égale respectivement à 6,78 fois et 7,85 fois à celle de l'Aliette.

On observe en outre que l'efficacité en  $DE_{50}$  et en  $DE_{95}$  de la préparation 3 (pH très acide) est égale  
15 respectivement 3,16 fois et 23,55 fois celle du préparation 1 (pH légèrement basique).

Exemple 2 : Essai in vitro

Pour préciser les résultats observés à pH 3 à l'exemple 1, on a mis en oeuvre un test similaire sur des préparations supplémentaires  $\text{KH}_2\text{PO}_3$  /  $\text{H}_3\text{PO}_3$  et l'on a obtenu les résultats suivants :

Produit testé	DE <sub>50</sub>	Rapport DE <sub>50</sub> Réf./Prép.	DE <sub>95</sub>	Rapport DE <sub>95</sub> Réf./Prép.
Réf. : Aliette	720	-	1.810	-
Préparation 4 (pH 4)	472	1,53	1.605	1,13
Préparation 5 (pH 3)	222	3,24	801	2,26
Préparation 6 (pH 2)	110	6,55	235	7,70
Préparation 7 (pH 1)	82	8,78	151	11,9

Ces résultats montrent qu'à pH inférieur à 4, les préparations offrent toutes une activité supérieure à celle de l'Aliette que ce soit en DE<sub>50</sub> ou en DE<sub>95</sub> et que la supériorité des préparations va croissant avec l'acidité, la différence étant particulièrement marquée en DE<sub>95</sub>.

Exemple 3 : Essai in vivo au vignoble

L'essai a été mené, sous le sceau de la confidentialité, par le Service Régional de la Protection des Végétaux de Bourgogne, à Beaune, sur Aligoté/S04.

On a testé comparativement pour son efficacité contre *Plasmopara viticola* :

- à titre de compositions testées :
- la préparation 3 de l'exemple 1, seule, dosée à 250 g (exprimé en  $\text{PO}_3^-$ )/litre de solution aqueuse, et

- la préparation 3 de l'exemple 1, au même dosage de 250 g/l, mais additionnée extemporanément avec le folpel à la dose homologuée (1.500 g/ha), c'est-à-dire la préparation 3 utilisée en adjuvant de bouillie,

- à titre de référence, le produit du commerce Mikal qui est une formulation foséthyl-Al (2.000 g) / folpel (1.000 g) / matière inerte (1000 g), ce qui équivaut à 1.500 g de  $\text{PO}_3^-$  pour 4.000 g de Mikal ;

- à titre de témoin, du folpel seul, à la dose homologuée.

La préparation 3, seule ou combinée au folpel, est appliquée à raison de 1 litre à l'hectare, soit 250 g  $\text{PO}_3^-$  /ha et à la dose homologuée du folpel.

La référence Mikal est appliquée à raison de 4 kg/ha, soit 1.500 g  $\text{PO}_3^-$  /ha et à la dose homologuée de folpel.

Le test a été effectué de fin mai à début juillet, avec un traitement tous les 14 jours. A l'issue de cette période, on a compté le nombre de feuilles tachées et le nombre de taches et l'on a attribué un code statistique allant de a (peu) à e (beaucoup) aux résultats obtenus, comme suit :

Traitement	Feuilles tachées		Taches	
	Nombre	Classement	Nombre	Classement
Néant	298	d	1.307	e
Référence (Mikal)	3	a	9,4	b
Folpel	18,2	b	98	c
Prépar. 3	160	c	553	d
Prépar. 3 + folpel	3	a	5,2	a

Comme il ressort de ces résultats, l'addition de la préparation 3 au programme de base permet d'améliorer significativement l'efficacité dudit programme (folpel) par rapport à l'association de référence foséthyl-Al + folpel.

- 5 En effet, on obtient le même nombre de feuilles tachées mais à concentration en ions phosphite six fois moindre dans le cas de l'invention ; en outre, pour cette même concentration en ions phosphite six fois moindre, le nombre de taches passe de 9,4 à 5,2 (classement respectif b et a).

10 Exemple 4 : étude in vitro de l'effet curatif

Il a été procédé à une comparaison entre l'efficacité curative de la préparation 3 et celle de l'Aliette (foséthyl-Al à 80%).

15 L'Aliette a été pris comme composé de référence du fait qu'il est décrit comme étant *"une molécule agissant préventivement et curativement en inhibant la germination des spores, ou en bloquant le développement du mycélium de nombreux champignons, principalement (...) Plasmopara, Phytophthora, Bremia."*

20 Quatre essais de laboratoire ont été mis en place suivant les méthodes de criblage classiques :

- sur *Pseudoperospora cubensis* du concombre (2 essais)
- sur *Phytophthora* de la tomate (1 essai)
- 25 • sur *Plasmopara viticola* de la vigne (1 essai)

en procédant à une application du produit testé 24 heures après la contamination.

30 Les résultats, à la dose de 1000 ppm de matière active, exprimés en % d'efficacité d'intensité par rapport à un témoin non traité, sont résumés dans le tableau ci-dessous :



	% d'efficacité d'intensité par rapport au témoin <sup>(1)</sup>		Pourcentage d'attaque du végétal non traité (témoin) <sup>(2)</sup>
	Référence (Aliette)	Préparation 3	
Concombre Essai 1	52 %	98 %	31 %
Concombre Essai 2	39 %	92 %	92 %
Tomate	55 %	82 %	42 %
Vigne	53 %	97 %	100 %

(1) c'est-à-dire [(100 % - Pourcentage d'attaque du végétal non traité)/Pourcentage d'attaque du végétal traité]

5 (2) c'est-à-dire pourcentage de la surface des feuilles affectée par la maladie

Comme il ressort de ces résultats, l'Aliette, c'est-à-dire le foséthyl-Al, n'offre qu'un niveau médiocre de curativité, d'ailleurs bien connu dans la pratique, 10 tandis que la préparation 3 selon l'invention offre des résultats brillants pour ce qui est de stopper la contamination.

Exemple 5 : Essai sur le terrain comme produit "stop mildiou" pour la vigne

15 L'arsenal phytosanitaire n'a pas, jusqu'ici, reconnu l'existence d'un produit "stop mildiou" en viticulture. Aucun produit connu ne peut donc être utilisé comme référence pour effectuer une comparaison d'activité.

20 L'essai a été effectué dans le Roussillon (France) au cours de l'été 2000.

La parcelle de vigne concernée par l'essai a été laissée sans traitement jusqu'au 26 Juillet, alors qu'à cette date, les parcelles environnantes étaient sous traitement anti-mildiou depuis un mois.

Le 26 Juillet, la parcelle testée a reçu un traitement à base de folpel à raison de 1000 g de matière active par hectare et de la préparation 3 à raison de 3 litres (environ 1000 ppm) par hectare.

5 Le même traitement a été renouvelé le 2 Août.

Le 9 Août, on a appliqué un traitement à base de folpel à raison de 1000 g de matière active par hectare et de la préparation 3 à raison de 1 litre (environ 333 ppm) par hectare, reprenant ainsi le programme au rythme normal de 14 jours.

10 L'état de la vigne est apprécié le 18 Août en évaluant la surface occupée par les taches de mildiou sur les feuilles de la vigne et les résultats, exprimés en % d'intensité d'attaque de la maladie, sont donnés dans le  
15 tableau suivant :

	% Attaque de la maladie
Témoin non traité	37,65 %
Vigne traitée au folpel + Préparation 3	0,65 %

Comme il ressort de ce tableau, la maladie a été pratiquement stoppée par le traitement, comme le confirme  
20 l'étude des taches de mildiou totalement blanchies sur feuilles - et ce, en deux semaines et demie - alors que le mildiou a continué à se développer sur le témoin non traité.

25 Exemple 6 : Essai sur le terrain comme produit "stop oïdium"

Des essais comparatifs ont été effectués, dans le Roussillon (France), sur de la vigne où *Uncinula necator* était très développé, ce, début Septembre 2001. Après application, le 3 Septembre 2001, de la Préparation 3,  
30 respectivement de 1, 2 et 3 litres/ha et de la référence officielle pour l'oïdium de la vigne, à savoir le soufre, les résultats ont été relevés, le 18 Septembre. Pour ce

faire, on compte, par unité de surface, le nombre de cleistothèces qui sont les organes de conservation de la maladie.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau  
5 suivant.

Traitement	Dose	Nombre de cleistothèces par cm <sup>2</sup>
Témoin non traité <sup>1</sup>	-	29,2
Préparation 3	1 l/ha	23,1
Préparation 3	2 l/ha	11,3
Préparation 3	3 l/ha	1,7
Référence (soufre)	10 kg/ha	0,4

<sup>1</sup> Moyenne de 5 témoins

De nombreuses observations de terrain indiquent que  
10 ce phénomène est général dès la concentration de 1 litre/ha  
lorsque la Préparation 3 est utilisée en complémentaire de  
fongicides anti-oïdium ou à action secondaire sur l'oïdium.

Compte tenu de son activité, la composition selon  
l'invention pourra, en association avec un programme  
15 fongicide, être utilisée en une quantité inférieure de  
l'ordre de 250 à 400 g (poids exprimé en PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) par hectare  
pour les traitements classiques des cultures susceptibles  
d'être attaquées par le mildiou et/ou de l'oïdium, et  
maladies voisines, et en une quantité pouvant être  
20 supérieure à la gamme précitée mais en tout cas inférieure  
ou égale à 750g/ha pour les traitements stop mildiou et/ou  
oïdium, en particulier grâce à son potentiel d'efficacité  
curative, que ce soit en emploi extemporané ou en  
association prête à l'emploi avec d'autres fongicides.

REVENDICATIONS

1 - Composition fongicide pour la lutte contre les maladies cryptogamiques des plantes, à base de phosphite acide de potassium, caractérisée par le fait que son pH est inférieur à 4.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme de l'acide phosphoreux à l'état libre.

3 - Adjuvant formulant, caractérisé en ce qu'il associe la composition selon la revendication 1 ou 2 et un ou plusieurs fongicides stables ou stabilisés au pH concerné.

4 - Adjuvant formulant selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il renferme du folpel.

5 - Adjuvant pour bouillie, caractérisé en ce qu'il renferme la composition selon la revendication 1 ou 2.

6 - Procédé de traitement des cultures susceptibles d'être attaquées par le mildiou et/ou l'oïdium, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer, en association avec un programme fongicide, la composition selon l'invention en une quantité de l'ordre de 250 à 400 g de composition (poids exprimé en  $P03^-$ ) par hectare.

7 - Procédé de traitement stop de cultures attaquées par le mildiou et/ou l'oïdium, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer, en association avec un programme fongicide, la composition selon l'invention en une quantité inférieure ou égale à 750 g de composition (poids exprimé en  $P03^-$ ) par hectare.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03038

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N59/26 //(A01N59/26, 59:26, 47:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, CAB Data, BIOSIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 252 056 A (PEPRO) 20 June 1975 (1975-06-20) cited in the application page 1, line 17 - line 21 page 1, line 31 - line 40 page 2, line 15 - line 17 page 5, line 6 - line 8 page 5, line 19 - line 23 page 6, line 26 ----- -/-	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2001

Date of mailing of the international search report

22/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/03038

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE CROPU 'Online! EFFECT OF PH ON IN VITRO ACTIVITY OF FOSETYL-AL ON PHYTOPHTHORA PALMIVORA MF4: retrieved from STN-INTERNATIONAL, accession no. 1989-83219 CROPU XP002179202 abstract & ANN.APPL.BIOL., vol. 114, Suppl., 1989, pages 34-35,	1-7
Y	US 5 997 910 A (TAYLOR JOHN B) 7 December 1999 (1999-12-07) column 3, line 41 - line 50 column 5, line 21	1-7
X	WO 00 76941 A (CHEMGROW ;ALYESHMERNI ALFRED (US)) 21 December 2000 (2000-12-21) page 5, line 23 - line 33 page 6, line 12 - line 17 page 13, line 25 - line 31 page 18, line 25 -page 19, line 24	1,2,5
Y		1-7
Y	EP 0 230 209 A (CIBA GEIGY AG) 29 July 1987 (1987-07-29) page 15, paragraph 2	4
Y	DE 37 02 769 A (SHELL AGRAR GMBH & CO KG) 11 August 1988 (1988-08-11) page 5; example 1 page 4; example 4 page 7; example 10	3
Y	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; M.CHAZALET ET AL.: "Results of experiments using ethyl phosphites against various vine diseases" retrieved from STN-INTERNATIONAL, accession no. 88:184442 CA XP002186154 abstract & PHYTIATR.-PHYTOPHARM., vol. 26, no. 1, 1997, pages 41-54,	6,7
A	GB 2 279 252 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 4 January 1995 (1995-01-04) page 10	1-7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03038

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2252056	A	20-06-1975	FR 2252056 A1	20-06-1975
			AR 215835 A1	15-11-1979
			AT 338558 B	12-09-1977
			AT 948074 A	15-12-1976
			AU 7576374 A	27-05-1976
			BE 822591 A1	26-05-1975
			BG 24655 A3	12-04-1978
			BG 26185 A3	15-02-1979
			BR 7409861 A	25-05-1976
			CA 1028946 A1	04-04-1978
			CH 592415 A5	31-10-1977
			CS 194711 B2	31-12-1979
			CU 34157 A2	08-03-1977
			CY 1003 A	02-08-1979
			DD 116386 A5	20-11-1975
			DE 2453401 A1	28-05-1975
			DK 611174 A ,B,	28-07-1975
			EG 12391 A	31-12-1978
			ES 432290 A1	16-02-1977
			GB 1459539 A	22-12-1976
			HK 39279 A	22-06-1979
			HU 185681 B	28-03-1985
			IE 42110 B1	04-06-1980
			IL 46127 A	31-08-1978
			IT 1050261 B	10-03-1981
			JP 1124123 C	30-11-1982
			JP 50094135 A	26-07-1975
			JP 56041603 B	29-09-1981
			MY 20879 A	31-12-1979
			NL 7414786 A ,B,	28-05-1975
			NO 744253 A ,B,	23-06-1975
			OA 4847 A	31-10-1980
			PH 13647 A	21-08-1980
			SE 437457 B	04-03-1985
			SE 7414852 A	27-05-1975
			SU 1207389 A3	23-01-1986
			TR 19072 A	01-05-1978
			US 4075324 A	21-02-1978
			US 4119724 A	10-10-1978
			ZA 7407204 A	28-07-1976
US 5997910	A	07-12-1999	US 5800837 A	01-09-1998
			US 5736164 A	07-04-1998
			AU 6180998 A	22-09-1998
			WO 9838863 A1	11-09-1998
			US 5925383 A	20-07-1999
WO 0076941	A	21-12-2000	AU 5485300 A	02-01-2001
			WO 0076941 A1	21-12-2000
EP 0230209	A	29-07-1987	AU 6652586 A	18-06-1987
			BR 8606200 A	29-09-1987
			CA 1259255 A1	12-09-1989
			CN 86108526 A	01-07-1987
			DD 257378 A5	15-06-1988
			DK 603386 A	17-06-1987
			EP 0230209 A2	29-07-1987
			JP 62148412 A	02-07-1987

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03038

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0230209 A		PT 83931 A , B	01-01-1987
		TR 23009 A	10-01-1989
		US 4849219 A	18-07-1989
		ZA 8609379 A	30-09-1987
		ZW 24586 A1	23-09-1987
DE 3702769 A	11-08-1988	DE 3702769 A1	11-08-1988
		AT 80769 T	15-10-1992
		BG 50372 A3	15-07-1992
		BR 8805090 A	15-08-1989
		CA 1337514 A1	07-11-1995
		CN 1030003 A , B	04-01-1989
		DD 267418 A5	03-05-1989
		DE 3874769 D1	29-10-1992
		DE 3874769 T2	06-05-1993
		DK 550588 A	30-09-1988
		EG 18581 A	30-08-1995
		WO 8805630 A1	11-08-1988
		EP 0280348 A1	31-08-1988
		ES 2046284 T3	01-02-1994
		GR 3006421 T3	21-06-1993
		HK 1000002 A1	03-10-1997
		HU 50269 A2	29-01-1990
		HU 204672 B	28-02-1992
		IL 85192 A	21-11-1991
		JP 1502028 T	13-07-1989
		JP 2597176 B2	02-04-1997
		KR 9612202 B1	16-09-1996
		NZ 223380 A	26-06-1990
		PL 270365 A1	29-09-1988
		PL 159167 B1	30-11-1992
		PT 86663 A , B	30-01-1989
		RU 2084150 C1	20-07-1997
		TR 25847 A	10-08-1993
		US 4923866 A	08-05-1990
		US 5952496 A	14-09-1999
		US 5910496 A	08-06-1999
		US RE35985 E	08-12-1998
		US 5157028 A	20-10-1992
		US 5262414 A	16-11-1993
		ZA 8800682 A	01-08-1988
GB 2279252 A	04-01-1995	FR 2706736 A1	30-12-1994
		AT 406002 B	25-01-2000
		AT 123494 A	15-06-1999
		AU 679738 B2	10-07-1997
		AU 6484994 A	05-01-1995
		BE 1008436 A5	07-05-1996
		BR 9401843 A	02-05-1995
		CA 2126656 A1	24-12-1994
		CH 688601 A5	15-12-1997
		CN 1098253 A , B	08-02-1995
		CZ 9401548 A3	18-01-1995
		DE 4422025 A1	05-01-1995
		DK 74494 A	24-12-1994
		ES 2070792 A1	01-06-1995
		FR 2708415 A1	10-02-1995
		GR 94100307 A	28-02-1995



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03038

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2279252	A	HR 940363 A1	31-12-1996
		HU 67998 A2	21-03-1995
		IE 940516 A1	28-12-1994
		IT 1269941 B	16-04-1997
		JP 7059411 A	07-03-1995
		LU 88502 A1	01-02-1996
		NL 9401039 A	16-01-1995
		NZ 260826 A	27-02-1996
		PL 303948 A1	09-01-1995
		PT 101533 A , B	31-03-1995
		RO 113936 B1	30-12-1998
		RU 2140728 C1	10-11-1999
		SE 9402200 A	24-12-1994
		SI 9400260 A	28-02-1995
		SK 75994 A3	05-01-1995
		ZA 9404509 A	05-04-1995

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den internationale No  
PCT/FR 01/03038

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A01N59/26 //(A01N59/26,59:26,47:04)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, CAB Data, BIOSIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 252 056 A (PEPRO) 20 juin 1975 (1975-06-20) cité dans la demande page 1, ligne 17 - ligne 21 page 1, ligne 31 - ligne 40 page 2, ligne 15 - ligne 17 page 5, ligne 6 - ligne 8 page 5, ligne 19 - ligne 23 page 6, ligne 26  -- -/-	1-7

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 décembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/01/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lamers, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: internationale No  
PCT/FR 01/03038

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>DATABASE CROPU 'en ligne! EFFECT OF PH ON IN VITRO ACTIVITY OF FOSETYL-AL ON PHYTOPHTHORA PALMIVORA MF4: retrieved from STN-INTERNATIONAL, accession no. 1989-83219 CROPU XP002179202 abrégé &amp; ANN.APPL.BIOL., vol. 114, Suppl., 1989, pages 34-35,</p>	1-7
Y	<p>US 5 997 910 A (TAYLOR JOHN B) 7 décembre 1999 (1999-12-07) colonne 3, ligne 41 - ligne 50 colonne 5, ligne 21</p>	1-7
X	<p>WO 00 76941 A (CHEMGROW ;ALYESHMERNI ALFRED (US)) 21 décembre 2000 (2000-12-21) page 5, ligne 23 - ligne 33 page 6, ligne 12 - ligne 17 page 13, ligne 25 - ligne 31 page 18, ligne 25 -page 19, ligne 24</p>	1,2,5
Y		1-7
Y	<p>EP 0 230 209 A (CIBA GEIGY AG) 29 juillet 1987 (1987-07-29) page 15, alinéa 2</p>	4
Y	<p>DE 37 02 769 A (SHELL AGRAR GMBH &amp; CO KG) 11 août 1988 (1988-08-11) page 5; exemple 1 page 4; exemple 4 page 7; exemple 10</p>	3
Y	<p>DATABASE CA 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; M.CHAZALET ET AL.: "Results of experiments using ethyl phosphites against various vine diseases" retrieved from STN-INTERNATIONAL, accession no. 88:184442 CA XP002186154 abrégé &amp; PHYTIATR.-PHYTOPHARM., vol. 26, no. 1, 1997, pages 41-54,</p>	6,7
A	<p>GB 2 279 252 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 4 janvier 1995 (1995-01-04) page 10</p>	1-7

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den Internationale No

PCT/FR 01/03038

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2252056	A	20-06-1975	FR 2252056 A1	20-06-1975
			AR 215835 A1	15-11-1979
			AT 338558 B	12-09-1977
			AT 948074 A	15-12-1976
			AU 7576374 A	27-05-1976
			BE 822591 A1	26-05-1975
			BG 24655 A3	12-04-1978
			BG 26185 A3	15-02-1979
			BR 7409861 A	25-05-1976
			CA 1028946 A1	04-04-1978
			CH 592415 A5	31-10-1977
			CS 194711 B2	31-12-1979
			CU 34157 A2	08-03-1977
			CY 1003 A	02-08-1979
			DD 116386 A5	20-11-1975
			DE 2453401 A1	28-05-1975
			DK 611174 A ,B,	28-07-1975
			EG 12391 A	31-12-1978
			ES 432290 A1	16-02-1977
			GB 1459539 A	22-12-1976
			HK 39279 A	22-06-1979
			HU 185681 B	28-03-1985
			IE 42110 B1	04-06-1980
			IL 46127 A	31-08-1978
			IT 1050261 B	10-03-1981
			JP 1124123 C	30-11-1982
			JP 50094135 A	26-07-1975
			JP 56041603 B	29-09-1981
			MY 20879 A	31-12-1979
			NL 7414786 A ,B,	28-05-1975
			NO 744253 A ,B,	23-06-1975
			OA 4847 A	31-10-1980
			PH 13647 A	21-08-1980
			SE 437457 B	04-03-1985
			SE 7414852 A	27-05-1975
			SU 1207389 A3	23-01-1986
			TR 19072 A	01-05-1978
			US 4075324 A	21-02-1978
			US 4119724 A	10-10-1978
			ZA 7407204 A	28-07-1976
US 5997910	A	07-12-1999	US 5800837 A	01-09-1998
			US 5736164 A	07-04-1998
			AU 6180998 A	22-09-1998
			WO 9838863 A1	11-09-1998
			US 5925383 A	20-07-1999
WO 0076941	A	21-12-2000	AU 5485300 A	02-01-2001
			WO 0076941 A1	21-12-2000
EP 0230209	A	29-07-1987	AU 6652586 A	18-06-1987
			BR 8606200 A	29-09-1987
			CA 1259255 A1	12-09-1989
			CN 86108526 A	01-07-1987
			DD 257378 A5	15-06-1988
			DK 603386 A	17-06-1987
			EP 0230209 A2	29-07-1987
			JP 62148412 A	02-07-1987

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. internationale No

PCT/FR 01/03038

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0230209 A		PT 83931 A ,B TR 23009 A US 4849219 A ZA 8609379 A ZW 24586 A1	01-01-1987 10-01-1989 18-07-1989 30-09-1987 23-09-1987
DE 3702769 A	11-08-1988	DE 3702769 A1 AT 80769 T BG 50372 A3 BR 8805090 A CA 1337514 A1 CN 1030003 A ,B DD 267418 A5 DE 3874769 D1 DE 3874769 T2 DK 550588 A EG 18581 A WO 8805630 A1 EP 0280348 A1 ES 2046284 T3 GR 3006421 T3 HK 1000002 A1 HU 50269 A2 HU 204672 B IL 85192 A JP 1502028 T JP 2597176 B2 KR 9612202 B1 NZ 223380 A PL 270365 A1 PL 159167 B1 PT 86663 A ,B RU 2084150 C1 TR 25847 A US 4923866 A US 5952496 A US 5910496 A US RE35985 E US 5157028 A US 5262414 A ZA 8800682 A	11-08-1988 15-10-1992 15-07-1992 15-08-1989 07-11-1995 04-01-1989 03-05-1989 29-10-1992 06-05-1993 30-09-1988 30-08-1995 11-08-1988 31-08-1988 01-02-1994 21-06-1993 03-10-1997 29-01-1990 28-02-1992 21-11-1991 13-07-1989 02-04-1997 16-09-1996 26-06-1990 29-09-1988 30-11-1992 30-01-1989 20-07-1997 10-08-1993 08-05-1990 14-09-1999 08-06-1999 08-12-1998 20-10-1992 16-11-1993 01-08-1988
GB 2279252 A	04-01-1995	FR 2706736 A1 AT 406002 B AT 123494 A AU 679738 B2 AU 6484994 A BE 1008436 A5 BR 9401843 A CA 2126656 A1 CH 688601 A5 CN 1098253 A ,B CZ 9401548 A3 DE 4422025 A1 DK 74494 A ES 2070792 A1 FR 2708415 A1 GR 94100307 A	30-12-1994 25-01-2000 15-06-1999 10-07-1997 05-01-1995 07-05-1996 02-05-1995 24-12-1994 15-12-1997 08-02-1995 18-01-1995 05-01-1995 24-12-1994 01-06-1995 10-02-1995 28-02-1995

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den internationale No

PCT/FR 01/03038

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2279252 A		HR 940363 A1	31-12-1996
		HU 67998 A2	21-03-1995
		IE 940516 A1	28-12-1994
		IT 1269941 B	16-04-1997
		JP 7059411 A	07-03-1995
		LU 88502 A1	01-02-1996
		NL 9401039 A	16-01-1995
		NZ 260826 A	27-02-1996
		PL 303948 A1	09-01-1995
		PT 101533 A , B	31-03-1995
		RO 113936 B1	30-12-1998
		RU 2140728 C1	10-11-1999
		SE 9402200 A	24-12-1994
		SI 9400260 A	28-02-1995
		SK 75994 A3	05-01-1995
		ZA 9404509 A	05-04-1995

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**